

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-356483

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F212/14
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-136724

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1995

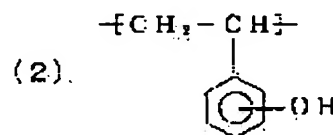
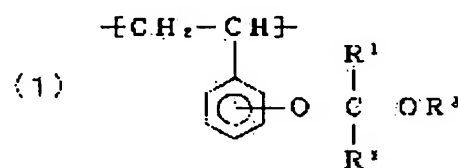
(72)Inventor : SATO KAZUFUMI
NITTA KAZUYUKI
YAMAZAKI AKIYOSHI
SAKAI TOMOAKI
NAKAYAMA TOSHIMASA

(54) BASE RESIN FOR POSITIVE TYPE RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new base resin for a positive type resist giving a radiation sensitive chemical amplification type positive resist composition having high sensitivity and high resolution, ensuring good heat resistance, good focal depth-width characteristics, good aging stability relating to pattern form and good shelf stability of a resist solution and capable of forming a resist pattern having no substrate dependency and excellent in profile shape.

SOLUTION: The base resin comprises a poly(hydroxystyrene) derivative consisting of 10-60 mol% constitutional units of formula (1) (where R1 is H or methyl; R2 is methyl or ethyl; and R3 is a 1-4C lower alkyl) and 90-40 mol% constitutional units of formula (2) and having a weight average molecular weight of 8,000-25,000 and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of ≤ 1.5 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3416876

[Date of registration] 11.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 12.05.2006

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号 √
特開2001-356483
(P2001-356483A)

(43)公開日 平成13年12月26日(2001. 12. 26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-136724(P2001-136724)
 (62)分割の表示 特願2000-91921(P2000-91921)の分割
 (22)出願日 平成7年10月30日(1995. 10. 30)

(71)出願人 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (72)発明者 佐藤 和史
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
 応化工業株式会社内
 (72)発明者 新田 和行
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
 応化工業株式会社内
 (74)代理人 100071825
 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

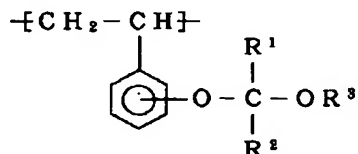
(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト用基材樹脂

(57)【要約】

【課題】 高感度、高解像性を有し、かつ耐熱性、焦点深度幅特性、引置き経時安定性及びレジスト溶液の保存安定性がよく、基板依存性がなくプロファイル形状の優れたレジストパターンを形成できる、放射線に感応する化学増幅型のポジ型レジスト組成物を与える新規なポジ型レジスト用基材樹脂を提供する。

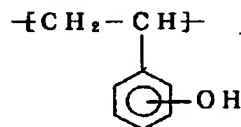
【解決手段】 一般式

【化1】



(R¹は水素原子又はメチル基、R²はメチル基又はエチル基、R³は炭素数1～4の低級アルキル基)で表わされる構成単位10～60モル%と、一般式

【化2】



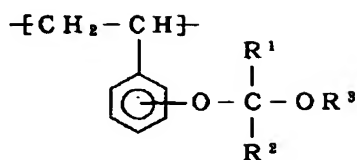
で表わされる構成単位90～40モル%で構成され、かつ質量平均分子量8,000～25,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5以下を有するポリ(ヒドロキシスチレン)誘導体からなるポジ型レジスト用基材樹脂とする。

1

【特許請求の範囲】

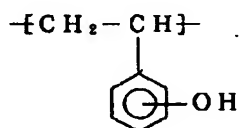
【請求項 1】 一般式

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はメチル基又はエチル基、 R^3 は炭素数 1～4 の低級アルキル基である) で表わされる構成単位 10～60 モル%と、一般式

【化 2】



で表わされる構成単位 90～40 モル%で構成され、かつ質量平均分子量 8,000～25,000、分子量分布 (Mw/Mn) 1.5 以下を有するポリ(ヒドロキシスチレン)誘導体からなるポジ型レジスト用基材樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポジ型レジスト用基材樹脂、さらに詳しくは、高感度、高解像性を有し、かつ耐熱性、焦点深度幅特性、引置き経時安定性及びレジスト溶液の保存安定性がよく、基板依存性がなくプロファイル形状の優れたレジストパターンを形成できる紫外線、遠紫外線、KrF、ArF などのエキシマレーザー、X線、及び電子線などの放射線に感応する化学増幅型のポジ型レジスト組成物を与える新規なポジ型レジスト用基材樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、IC や LSI などの半導体素子は、ホトレジスト組成物を用いたホトリソグラフィ、エッチング、不純物拡散及び配線形成などの工程を数回繰り返し製造されているが、このホトリソグラフィにおいては、ホトレジスト組成物をシリコンウエーハ上に回転塗布などにより塗布し薄膜を形成し、それをマスクパターンを介して、紫外線などの放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成したのち、前記レジストパターンを保護膜としてエッチングが行われる。

【0003】そして、これまで、前記ホトリソグラフィで使用されているホトレジスト組成物は、それに要求される解像性が、サブミクロン ($1\mu\text{m}$ 以下)、ハーフミクロン ($0.5\mu\text{m}$ 以下) 程度であり、g 線 (436nm)、i 線 (365nm) などの紫外線を利用したアルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド基含有化合物を基本成分としたポジ型ホトレジストで十分実用に供することができた。

【0004】ところで、近年、半導体素子の微細化が益

2

々高まり、今日ではクォーターミクロン ($0.25\mu\text{m}$ 以下) の超微細パターンを用いた超 LSI の量産が開始されようとしている。しかし、このようなクォーターミクロンの超微細パターンを得るには、従来のアルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド基含有化合物を基本成分としたポジ型ホトレジストでは困難なことから、より短波長の遠紫外線 ($200\sim300\text{nm}$)、KrF、ArF などのエキシマレーザー、電子線及び X 線のためのレジストとして、高解像性が達成される上に、放射線の照射により発生した酸の触媒反応、連鎖反応を利用でき、量子収率が 1 以上で、しかも高感度が達成できる化学増幅型レジストが注目され、盛んに開発が行われ、既にポリ(ヒドロキシスチレン)の水酸基を *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換した樹脂成分とオニウム塩などの酸発生剤を組み合わせたレジスト組成物(米国特許 4,491,628 号明細書)が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記レジスト組成物は、解像度、焦点深度幅特性において十分なものでない上に、露光後一定時間放置した後、現像した場合、化学増幅型レジストに特有の露光により発生した酸の失活に起因するパターン形状劣化、いわゆる引置き安定性の不良(レジストパターン上部が底状に連なってしまうブリッジング)を生じるという欠点がある。このようなブリッジングを生じると所望の配線パターンが得られないため、半導体素子製造において致命的なものとなる。このような欠点を克服する方法として、レジスト層上に露光により発生した酸の失活を防止するためトップコート層を設ける方法があるが、このような方法は、製造工程が増えスループットが悪くなる上に、コスト高となるため好ましくない。そこで、トップコート層を設ける必要のない引置き安定性に優れたレジストの出現が強く望まれている。

【0006】また、これまでの化学増幅型レジストは、シリコン窒化膜(SiN)、ホウ素-リン-シリケートガラス(BPSG)などの絶縁膜やチタンナイトライド(TiN)の膜を設けた基板に対して裾引きのパターン形状を形成するという欠点がある。

【0007】さらに、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)の合金、タングステン(W)などの金属膜を設けた基板を使用すると定在波の影響を受けパターン断面形状が波形となるという欠点がある。これらの基板依存性と定在波の欠点を改善する方法としては、基板とレジスト層との間に反射防止層を設ける方法があるが、この方法は上述トップコート層と同様に製造工程が増えスループットが悪くなる上に、コスト高となるため好ましくない。そこで、基板依存性がなく反射防止層を設ける必要がない上に、定在波の影響を受けにくくプロファイル形状の優れたレジストパターンを形成できるレ

3

ジストの出現が強く望まれている。

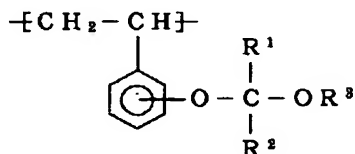
【0008】そのほか、従来のレジスト組成物は、熱に対して十分な耐性がない上に、それを溶液としたとき、しばしばその保存中に異物が発生するなど保存安定性に欠けるという欠点がある。そのため、耐熱性に優れるとともに、前記異物の発生のない保存安定性に優れたレジスト溶液が得られるレジスト組成物に対する要望も強くなっている。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような現状に鑑み、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、上記問題点が酸的作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するポジ型レジスト用基材樹脂成分として、水酸基の特定の割合が特定の置換基で置換され、かつ、特定の質量平均分子量及び分子量分布を有する新規なポリ（ヒドロキシスチレン）を用いることにより、又はこれと前記置換基と異なる置換基で水酸基の特定割合が置換され、かつ、特定の質量平均分子量及び分子量分布を有するポリヒドロキシスチレンとの混合物を用いることにより解決でき、高感度、高解像性で、かつ耐熱性、焦点深度幅特性、引置き経時安定性及びレジスト溶液の保存安定性に優れるとともに、基板依存性がなくプロファイル形状の優れたレジストパターンが形成でき、紫外線、遠紫外線、KrF、ArFなどのエキシマレーザー、X線、及び電子線などの放射線に感応する化学増幅型のポジ型レジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

【0010】すなわち、本発明は、一般式

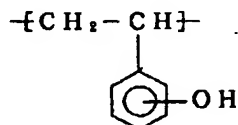
【化3】



(I)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はメチル基又はエチル基、 R^3 は炭素数1～4の低級アルキル基である)で表わされる構成単位10～60モル%と、一般式

【化4】



(II)

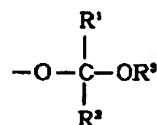
で表わされる構成単位90～40モル%で構成され、かつ質量平均分子量8,000～25,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5以下を有するポリ（ヒドロキシスチレン）誘導体からなるポジ型レジスト用基材樹脂を提供するものである。

【0011】

4

【発明の実施の形態】本発明のポジ型レジスト用基材樹脂は、ポリ（ヒドロキシスチレン）の水酸基の10～60%、好ましくは20～50%を、一般式

【化5】



(III)

10 (式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味をもつ)で表わされる残基で置換することにより得られる新規なポリ（ヒドロキシスチレン）誘導体であって、本発明においては、質量平均分子量が8,000～25,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.5以下のものを用いることが必要である。このポリ（ヒドロキシスチレン）の水酸基の置換率が10%未満では形状の優れたパターンが得られず、60%を超えるとレジストの感度が低下するため好ましくなく、実用的には20～50%が好適である。

20 【0012】前記一般式(III)の置換基としては、例えば1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-イソプロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-イソブトキシエトキシ基、1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-1-メチルエトキシ基、1-エトキシ-1-メチルエトキシ基、1-n-プロポキシ-1-メチルエトキシ基、1-イソブトキシ-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-n-プロポキシ基、1-エトキシ-n-プロポキシ基などが挙げられる。中でも、特に1-エトキシエトキシ基及び1-メトキシ-n-プロポキシ基が感度、解像力がバランス良く向上するので好ましい。この基材樹脂は、上記質量平均分子量と上記分子量分布を有するポリ（ヒドロキシスチレン）の水酸基を、例えば1-クロロ-1-エトキシエタンや1-クロロ-1-メトキシプロパンなどにより、公知の置換反応に従い前記一般式(III)の残基で置換することにより製造することができる。

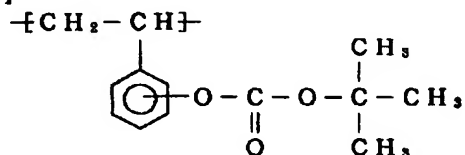
【0013】このポリ（ヒドロキシスチレン）誘導体の質量平均分子量は、前記したように、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(GPC法)に基づき、ポリスチレン基準で8,000～25,000の範囲にあることが必要である。これよりも小さいと被膜性が不十分になるし、また、これよりも大きいとアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する。さらに、耐熱性を高めるには、質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比で表わされる分子量分布(Mw/Mn)が1.5以下であることが必要である。

【0014】また、前記の一般式(I)で表わされる構成単位と一般式(II)で表わされる構成単位からなる
50 ポリ（ヒドロキシスチレン）誘導体（以下ポリヒドロキ

5

シスチレンAという)は、水酸基の10~60%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリ(ヒドロキシシスチレン)、すなわち一般式

【化6】



(I V)

で表わされる構成単位10~60モル%と、前記一般式(I I)で表わされる構成単位90~40モル%とから構成され、かつ質量平均分子量8,000~25,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5以下を有するポリ(ヒドロキシシスチレン)誘導体(以下ポリヒドロキシシスチレンBという)と混合してポジ型レジスト用基材樹脂として用いることもできる。このような基材樹脂を用いると、解像性、耐熱性及びプロファイル形状がより優れたポジ型レジスト組成物が得られるので有利である。

【0015】このポリヒドロキシシスチレンBは、例えば質量平均分子量8,000~25,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5以下のポリ(ヒドロキシシスチレン)の水酸基を、ジ-tert-ブチル-ジカーボネートとの反応により、tert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換することにより得られる。この際、水酸基の置換率が10%未満では、プロファイル形状の優れたレジストパターンを与えることができないし、またこれが60%を超えると感度が低下する。水酸基の置換率の好ましい範囲は20~50%である。ポリヒドロキシシスチレンAとポリヒドロキシシスチレンBとを混合して用いる場合の混合割合は、前者が30~90質量%、後者が70~10質量%、好ましくは前者が50~80質量%、後者が50~20質量%の範囲内で選ぶのが好ましい。

【0016】本発明の基材樹脂は、これに放射線の照射により酸を発生する化合物(以下酸発生剤という)及び有機カルボン酸を配合することにより、高感度、高解像性を有し、溶液として良好な保存安定性を示すポジ型レジスト組成物を調製することができる。このポジ型レジスト組成物は、耐熱性、焦点深度幅特性、引置き経時安定性が優れ、かつ基板依存性がなく良好なプロファイル形状のレジストパターンを与える。

【0017】次に、本発明の基材樹脂とともに用いられる酸発生剤としては、従来より酸発生剤として公知のものの中から任意に選んで使用することができ、特に制限はない。このようなものとしては、例えば(a)ビス

(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエ

6

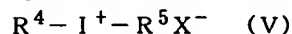
チルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-エチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどの

10 ビススルホニルジアゾメタン類、(b)2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-メタンスルホニル-2-メチル-(4-メチルチオ)プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オンなどのスルホニルカルボニルアルカン類、(c)1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3-メチル-2-ブタノン、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸tert-ブチル、2-ジアゾ-2-メタンスルホニル酢酸イソプロピル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸tert-ブチルなどのスルホニルカルボニルジアゾメタン類、(d)p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジルなどのニトロベンジル誘導体、(e)ピロガロールのメタンスルホン酸エステル(ピロガロールトリメシレート)、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-トルエンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのメシチレンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンジルスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメタンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-トルエンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメシチレンスルホン酸エ

50

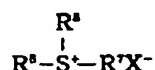
テル、没食子酸アルキルのベンジルスルホン酸エステルなどのポリヒドロキシ化合物と脂肪族又は芳香族スルホン酸エステル類などを挙げることができる。前記没食子酸アルキルにおけるアルキル基は、炭素数 1~15 のアルキル基、特にオクチル基及びラウリル基が好ましい。

【0018】また、(f) 一般式



(式中、 R^4 及び R^5 は、アリール基、置換基を有するアリール基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、 X^- は AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ のいずれかである) 又は一般式

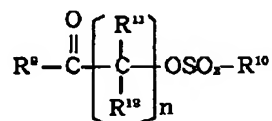
【化 7】



(VI)

(式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、アリール基、置換基を有するアリール基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、 X^- は AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ のいずれかである) で表わされるオニウム塩系酸発生剤や、(g) 一般式

【化 8】



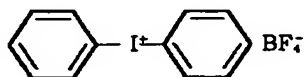
(VII)

(式中、 R^9 、 R^{10} はアリール基、置換基を有するアリール基であり同一でも異なってもよく、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子、低級アルキル基、水酸基、アリール基であり同一でも異なってもよい。 n は 0 又は 1 である) で表わされるベンゾイントシレート系酸発生剤も用いることができる。

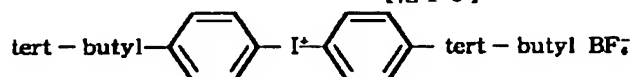
【0019】上記一般式 (V) 又は (VI) で表わされるオニウム塩の例としては、以下の化合物を挙げることができる。

【0020】

【化 9】

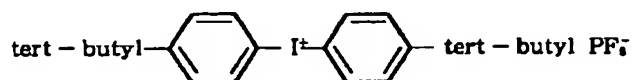


(VIII)



(IX)

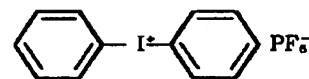
ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート



ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート

【0021】

【化 10】

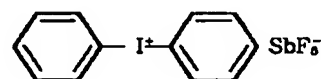


(IX)

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

【0022】

【化 11】

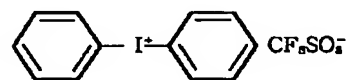


(X)

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート

【0023】

【化 12】

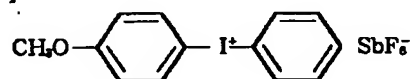


(XI)

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

【0024】

【化 13】

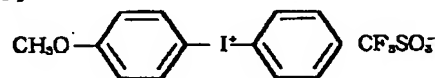


(XII)

(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート

【0025】

【化 14】



(XIII)

(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

【0026】

【化 15】

40

【0027】

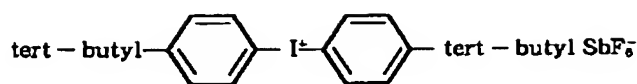
【化 16】

(XV)

【0028】

ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘ
キサフルオロホスフェート

【化17】

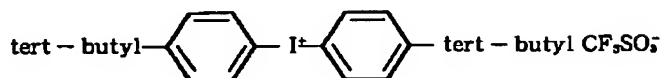


(XVI)

【0029】

ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘ
キサフルオロアンチモネート

【化18】

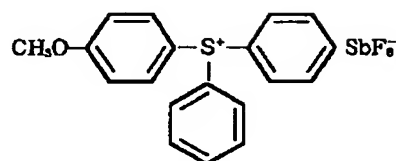
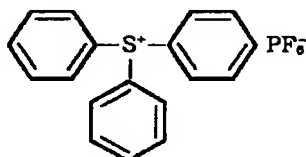


(XVII)

ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムト
リフルオロメタンスルホネート

【0030】

【化19】

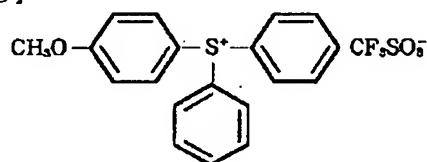


(XXI)

20 (4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキ
サフルオロアンチモネート

【0034】

【化23】

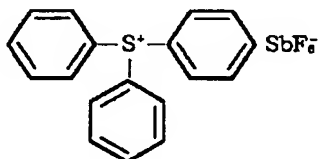


(XVII I)

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート

【0031】

【化20】

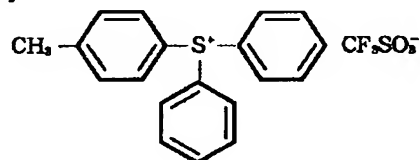


30 (XXII)

(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリ
フルオロメタンスルホネート

【0035】

【化24】

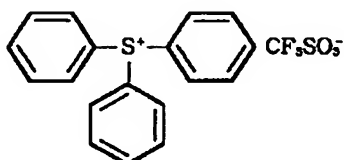


(XIX)

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

【0032】

【化21】



40

(XXIII)

(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフ
ルオロメタンスルホネート

【0036】

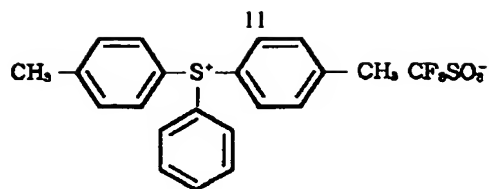
【化25】

(XX)

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネ
ート

【0033】

【化22】

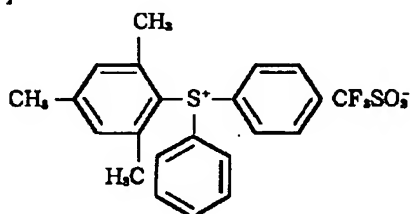


(XXIV)

ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウムトリ
フルオロメタンスルホネート

【0037】

【化26】

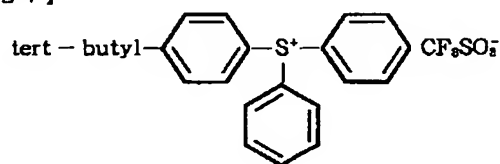


(XXV)

(2, 4-トリメチルフェニル)ジフェニルスルホ
ニウムトリフルオロメタンスルホネート

【0038】

【化27】

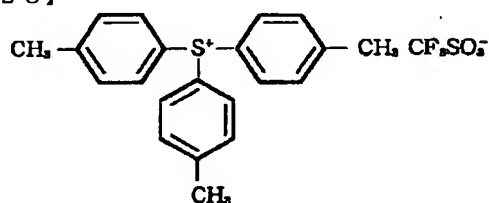


(XXVI)

(4-tert-butyl-フェニル)ジフェニルス
ルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

【0039】

【化28】

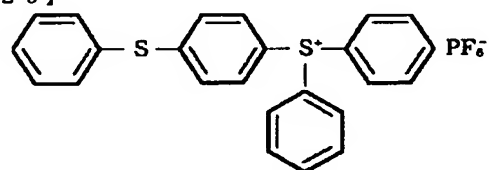


(XXVII)

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフルオ
ロメタンスルホネート

【0040】

【化29】

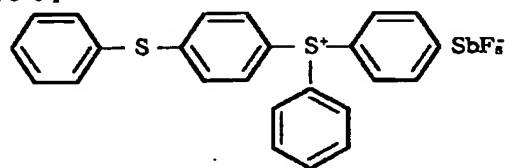


(XXVIII)

ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニ
ウムヘキサフルオロホスフェート

【0041】

【化30】



10

(XXIX)

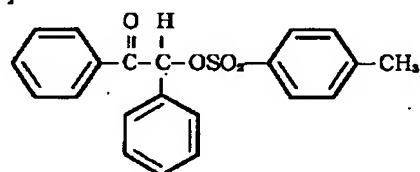
ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニ
ウムヘキサフルオロアンチモネート

【0042】上記オニウム塩の中でトリフルオロメタン
スルホネートを陰イオンとするオニウム塩が半導体素子
製造の際に使用されるリン、ホウ素、アンチモンなどの
拡散剤として用いられる原子を含まないため好ましい。

【0043】前記一般式(VII)で表わされるベンゾ
イントシレート系酸発生剤の例としては以下の化合物を
挙げることができる。

【0044】

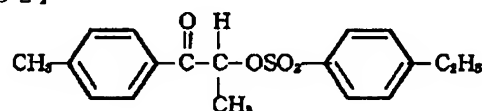
【化31】



(XXX)

【0045】

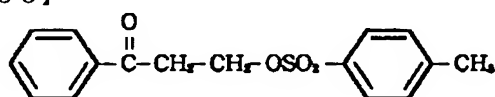
【化32】



(XXXI)

【0046】

【化33】

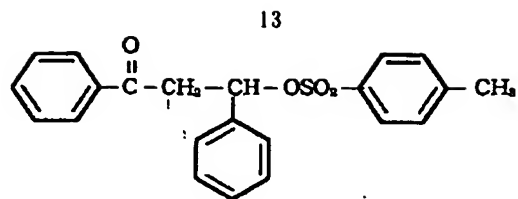


40

(XXXII)

【0047】

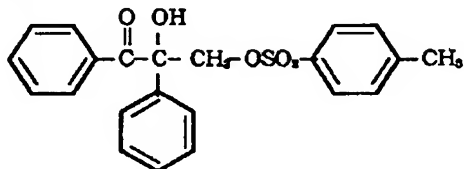
【化34】



(XXXIII)

【0048】

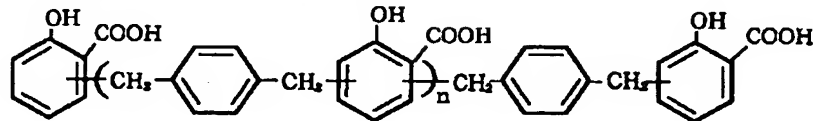
【化35】



(XXXIV)

【0049】これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記酸発生剤の中で、エキシマレーザ用のレジストに好適なものは (a) のビススルホニルジアゾメタン類、中でもビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン又はビス (2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタンや (e) のポリヒドロキシ化合物の脂肪族又は芳香族スルホン酸エステル類、中でもピロガロールトリメシレートであり、特にこれらの酸発生剤の混合物が高感度を達成できるので好ましい。

【0050】また、電子線用レジスト系酸発生剤としては、(d) のニトロベンジル誘導体、中でも p - トルエンスルホン酸 2, 6 - ジニトロベンジル、(e) のポリヒドロキシ化合物の脂肪族又は芳香族スルホン酸エステル類、中でもピロガロールトリメシレート、(f) のオニウム塩系酸発生剤、中でもビス (p - tert - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート及び (g) のベンゾイントシレート系酸発生剤が好ましい。前記酸発生剤の配合量は、ポジ型レジスト用基材樹脂成分 100 質量部に対し 1 ~ 20 質量部、好ましくは 2 ~ 10 質量部の範囲が選ばれる。酸発生剤が 1 質量部未満の配合では効果が不十分であり、また 2



(XXXVI)

(式中、n は 0 又は 1 ~ 10 の整数を示す) で表わされる芳香族カルボン酸などを挙げるができるが、特に脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、及び芳香族カルボン酸が好ましい。

【0053】上記一般式 (XXXV) で表わされる芳香族カルボン酸としては、例えば p - ヒドロキシ安息香

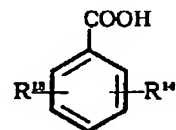
14

0 質量部を超えると、溶剤に溶解しにくくなる上に、諸樹脂成分との混和性が劣化する。

【0051】本発明の基材樹脂を用いるポジ型レジスト組成物については、さらに有機カルボン酸を含有させることにより、感度、解像度、レジストパターンの断面形状、露光後の引置き経時安定性が優れているとともに、種々の基板に対しても断面形状の良好なレジストパターンを与えるレジストとすることができる。

【0052】この有機カルボン酸としては、飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、芳香族カルボン酸などいずれも使用でき、特に制限はない。このような有機カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの一価又は多価脂肪族カルボン酸、1, 1 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 1 - シクロヘキシルジ酢酸などの脂環式カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3 - ブテン酸、メタクリル酸、4 - ペンテン酸、プロピオール酸、2 - ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸、オキシ酢酸などのオキシカルボン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸などのアルコキシカルボン酸、ビルビン酸などのケトカルボン酸や一般式

【化36】



(XXXV)

[式中、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、ビニル基を表す (ただし、R¹³及びR¹⁴が共に水素原子の場合は除く)] 及び一般式

【化37】

酸、o - ヒドロキシ安息香酸、2 - ヒドロキシ - 3 - ニトロ安息香酸、3, 5 - ジニトロ安息香酸、2 - ニトロ安息香酸、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 6 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、2 - ビニル安息香酸、4 - ビニル安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを挙げるこ

とができ、特に o -位に置換基を有する安息香酸、例えば o -ヒドロキシ安息香酸、 o -ニトロ安息香酸、フタル酸などが好適である。

【0054】また、一般式 (XXXXVI) で表わされる芳香族カルボン酸としては、式中の n が単一のもののみ、または異種のを組み合わせても使用することができるが、実用的にはフェノール化合物として市販されている S A X (商品名、三井東圧化学社製) が好ましい。

【0055】上記一般式 (XXXXV) 及び (XXXXVI) で表わされる芳香族カルボン酸は、それぞれ単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。これらの芳香族カルボン酸の配合により断面形状の良好なレジストパターンを形成することができるとともに、露光後の引置き経時安定性が優れ、露光後に施される加熱処理までの時間の長さに関係なく、良好なプロファイル形状が形成できる。特に一般式 (XXXXVI) で表わされる芳香族カルボン酸は矩形の断面形状が形成できるため好適である。

【0056】この有機カルボン酸の配合量としては、基材樹脂と酸発生剤の合計量に対して 0.01~1 質量%、好ましくは 0.05~0.5 質量%の範囲で用いられる。有機カルボン酸の配合量が 0.01 質量%未満では断面形状の良好なレジストパターンが得られず、また 1 質量%を超えると現像性が低下するため好ましくない。

【0057】本発明の基材樹脂に酸発生剤及び有機カルボン酸を配合したポジ型レジスト組成物には、さらに放射線の照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止し、マスクパターンに忠実なレジストパターンを形成でき、かつ解像度、引置き経時安定性を高めるために、アミンを基材樹脂に基づき 0.01~1 質量%、好ましくは 0.05~0.5 質量%の範囲で含有させることができる。このアミンとしては脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどが用いられる。この脂肪族アミンとしては、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、 n -プロピルアミン、 i - n -プロピルアミン、トリ- n -プロピルアミン、イソプロピルアミンなどを挙げることができる。また、芳香族アミンとしては、例えばベンジルアミン、アニリン、 N -メチルアニリン、 N 、 N -ジメチルアニリン、 o -メチルアニリン、 m -メチルアニリン、 p -メチルアニリン、 N 、 N -ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、 i - p -トリルアミンなどを挙げることができる。さらに複素環式アミンとしては、例えばピリジン、 o -メチルピリジン、 o -エチルピリジン、2, 3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジンなどを挙げることができる。これらの中で、特に強塩基性で低沸点のアミン、例えばメチルアミン、ジ

メチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのような脂肪族アミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0058】本発明の基材樹脂を用いたポジ型レジスト組成物には、前記した成分に加え、さらに N 、 N -ジアルキルカルボン酸アミドを含有させることにより、孤立したレジストパターンの形状の改善を行うことができる。この N 、 N -ジアルキルカルボン酸アミドの含有量は、基材樹脂に基づき 0.1~5 質量%の範囲が好ましい。この N 、 N -ジアルキルカルボン酸アミドとしては、低級カルボン酸アミドの N 、 N -ジアルキル基置換体、例えば N 、 N -ジメチルホルムアミド又は N 、 N -ジメチルアセトアミドが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、また 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0059】本発明の基材樹脂を用いたポジ型レジスト組成物においては、さらに、吸光剤を配合するのが好ましい。この吸光剤としては、例えば 1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンなどのポリフェノール類のナフトキノ-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、ベンゾフェノンなどが用いられる。そして、これらの吸光剤を配合することにより感度及び解像性の向上効果が得られるとともに、定在波の影響を抑制し断面形状が波状とならず矩形のレジストパターンを与えることができる。この吸光剤の配合量としては、基材樹脂と酸発生剤との合計量に対して 30 質量%を超えない範囲、好ましくは 0.5~15 質量%の範囲が選ばれる。この配合量が 30 質量%を超えるとプロファイル形状が悪くなる。

【0060】上記各成分を含有するポジ型レジスト組成物は、その使用に当たっては溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上混合して

用いてもよい。

【0061】また、この際、所望によりポジ型レジスト組成物と混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0062】上記ポジ型レジスト組成物は、溶剤に溶解されスピナーなどを用いて、例えばシリコンウエーハ、シリコン窒化膜(SiN)、BPSGなどの絶縁膜を設けた基板、チタンナイトライド(TiN)、Al-Si-Cu、タングステンなどの金属膜を設けた基板などに塗布し、乾燥して、感光層を形成したのち、縮小投影露光装置などにより、deep-UV光、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射するか、電子線により描画し、現像液、例えば1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することにより、マスクパターンに忠実で良好なレジストパターンを形成する。このようにして、本発明の基材樹脂を用いることにより、各種基板に依存することがなく、優れたレジストパターンが形成できる。

【0063】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0064】参考例1

質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5のポリ(ヒドロキシルスチレン)120gをN,N-ジメチルアセトアミド680gに溶解し、この溶液の中にジ-tert-ブチル-ジ-カーボネート85.0gを加え、かき混ぜながら完全に溶解したのち、トリエチルアミン59gを約15分間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約3時間かき混ぜた。次いで、得られた溶液に対して20倍量の純水を加え、水酸基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリ(ヒドロキシルスチレン)を析出させた。該析出物を純水で洗浄、脱水、乾燥することにより、水酸基の39%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリ(ヒドロキシルスチレン)〔質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5〕150gを得た。

【0065】参考例2

質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5のポリ(ヒドロキシルスチレン)120gをN,N-ジメチルアセトアミド680gに溶解し、この溶液の中に1-クロロ-1-エトキシエタン42.3gを加え、かき混ぜながら完全に溶解したのち、トリエチルアミン78.8gを約30分間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約3時間かき混ぜた。次いで、得られた溶液に対して20倍量の純水を加え、水酸基が1-エ

トキシエトキシ基で置換されたポリ(ヒドロキシルスチレン)を析出させた。該析出物を純水で洗浄、脱水、乾燥することにより、水酸基の39%が1-エトキシエトキシ基で置換されたポリ(ヒドロキシルスチレン)〔質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)1.5〕130gを得た。

【0066】参考例3

参考例1においてポリ(ヒドロキシルスチレン)を質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)4.0のポリ(ヒドロキシルスチレン)に代えた以外は、参考例1と同様にして、水酸基の39%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリ(ヒドロキシルスチレン)〔質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)4.0〕150gを得た。

【0067】参考例4

参考例2においてポリ(ヒドロキシルスチレン)を質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)4.0のポリ(ヒドロキシルスチレン)に代えた以外は、参考例2と同様にして、水酸基の39%が1-エトキシエトキシ基で置換されたポリ(ヒドロキシルスチレン)〔質量平均分子量13,000、分子量分布(Mw/Mn)4.0〕130gを得た。

【0068】実施例1

参考例1で得られたポリ(ヒドロキシルスチレン)3gと参考例2で得られたポリ(ヒドロキシルスチレン)7g、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.4g、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン0.1g、ピロガロールトリメシレート0.2g、サリチル酸0.02g及びベンゾフェノン0.1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート45gに溶解したのち、さらにトリエチルアミン0.03g及びN,N-ジメチルアセトアミド0.5gを加えて溶解して得られた溶液を孔径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過したものをポジ型レジストの塗布液として調製した。

【0069】次に調製された塗布液をスピナーを使用してシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で80℃、90秒間乾燥して膜厚0.7μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用い、1mJずつドーズ量を加え露光したのち、105℃、90秒間加熱し、次いで2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃において65秒間現像処理し、30秒間水洗、乾燥してレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターン断面は、定在波の影響はなく矩形に近い良好なものであり、0.21μmのラインアンドスペースパターンが形成された。また、目視で確認できる大面積のレジストパターンがパターンニングされ基板表面が現れる最小露光量を感度として測定した結果、11mJ/cm²であった。さらに、形成されたレジストパタ

ーンの耐熱性（熱によるフローが生じる温度）を調べた結果、135℃であった。焦点深度幅として0.25μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される焦点の最大幅（μm）を求めたところ2.0μmであった。このレジスト溶液を褐色ビン中25℃で保存し保存安定性を調べたところ、6か月間異物の発生がなかった。

【0070】また、引置き経時安定性として、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、側面が垂直で良好なプロファイル形状の0.25μmのラインアンドスペースパターンが形成される露光から露光後加熱処理までの時間を測定したところ、90分間であった。

【0071】比較例1

参考例3で得られたポリ（ヒドロキシシステレン）3gと参考例4で得られたポリ（ヒドロキシシステレン）7g、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアソメタン0.7g、サリチル酸0.05gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート45gに溶解したのち、さらにトリエチルアミン0.01g及びN,N-ジメチルアセトアミド0.2gを加えて溶解して得られた溶液を孔径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過したものをポジ型レジストの塗布液として調製した。

【0072】次に調製された塗布液を実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターン断面は、定在波の影響はなく矩形に近い良好なものであり、0.21μmのラインアンドスペースパターンが形成された。また、目視で確認できる大面積のレジストパターンがパターンニングされ基板表面が現れる最小露光量を感度として測定した結果、15mJ/cm²であった。さらに、形成された目視で確認できる大面積のレジストパターンの耐熱性（熱によるフローが生じる温度）を調べた結果、125℃であった。焦点深度幅として0.25μmのラインアンドスペースパターンが

1:1に形成される焦点の最大幅（μm）を求めたところ1.6μmであった。このレジスト溶液を褐色ビン中25℃で保存し保存安定性を調べたところ、6か月間異物の発生がなかった。

【0073】また、引置き経時安定性として、露光後加熱処理を110℃、90秒間とした以外は実施例1と同様にしてレジストパターンを形成し、側面が垂直で良好なプロファイル形状の0.25μmのラインアンドスペースパターンが形成される露光から露光後加熱処理までの時間を測定したところ、60分間であった。

【0074】実施例2

実施例1において、基板をTiNの金属膜が形成されたシリコンウエーハとした以外は、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターン断面は定在波の影響はなく矩形に近い良好なものであり、0.23μmのラインアンドスペースパターンが形成された。

【0075】実施例3

実施例1において、基板をBPSGの絶縁膜が形成されたシリコンウエーハとした以外は、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。形成されたレジストパターン断面は定在波の影響はなく矩形に近い良好なものであり、0.23μmのラインアンドスペースパターンが形成された。

【0076】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト用基材樹脂は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物の樹脂成分として有用であり、これを用いると、高感度で、クォーターミクロン以下の高解像性を有し、かつ耐熱性、焦点深度幅特性、引置き経時安定性及びレジスト溶液の保存安定性が優れ、基板依存性がなくプロファイル形状の優れたレジストパターンを与えるレジスト組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 晃義

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 坂井 与日

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16
AC04 AC06 AC08 AD03 BE00
BG00 FA03 FA12 FA17
4J100 AA07Q AB07P BA02Q BA03P
BA04Q CA04 DA01 DA04
DA22 JA37 JA38